



PCT/EP2004/011062

03.12.2004

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION****COPIE OFFICIELLE**

REC'D 15 DEC 2004

WIPO

PCT

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 01 OCT. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

PC/EP2004/011052  
**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354\*03

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • V / 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>7 JAN 2004</b> LIEU <b>75 INPI PARIS 34 SP</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0400084</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>- 7 JAN. 2004</b>		<b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> <b>TEYSSEDRE Laurent et/ou MULLER René</b>  <b>SAINT-GOBAIN RECHERCHE</b> <b>39, quai Lucien Lefranc</b> <b>F-93300 AUBERVILLIERS</b> <b>FRANCE</b>	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> LT3 2003109FR			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> <b>COMPOSITION DE LAINE MINERALE</b>			
<b>DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		SAINT-GOBAIN ISOVER	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	18 Avenue d'Alsace	
	Code postal et ville	19 12 4 0 1 0 1 COURBEVOIE	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>7 JAN 2004</b> LIEU <b>75 INPI PARIS 34 SP</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0400084</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 210502
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Nom <b>TEYSSÉDRE</b>		<input type="checkbox"/> Oui	
Prénom <b>Laurent</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
Cabinet ou Société <b>SAINT-GOBAIN RECHERCHE</b>		<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel <b>422-5/S.006</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Adresse	Rue <b>39, quai Lucien Lefranc</b>	Établissement immédiat ou établissement différé <input checked="" type="checkbox"/>	
	Code postal et ville <b>93100 AUBERVILLIERS</b>	Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)	
	Pays <b>FRANCE</b>	Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt	
N° de téléphone (facultatif) <b>33 1 48 39 58 28</b>		<input type="checkbox"/> Oui	
N° de télécopie (facultatif) <b>33 1 48 34 66 96</b>		<input type="checkbox"/> Non	
Adresse électronique (facultatif)		<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Uniquement pour les personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		<input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG	
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>	
Établissement immédiat ou établissement différé <input checked="" type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Le support électronique de données est joint <input type="checkbox"/>	
Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt		La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe <input type="checkbox"/>	
Réquête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)		Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG		<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>	
Laurent TEYSSÉDRE Pouvoir N°422-5/S.006		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  <b>L. MARIELLO</b>	

5

## COMPOSITION DE LAINE MINERALE

10        La présente invention concerne le domaine des laines minérales artificielles. Elle vise plus particulièrement les laines minérales destinées à fabriquer des matériaux d'isolation thermique et/ou acoustique.

Elle s'intéresse plus particulièrement aux laines minérales du type laine de roche, c'est-à-dire dont les compositions chimiques entraînent  
15        une température de liquidus élevées et une grande fluidité à leur température de fibrage, associées à une température de transition vitreuse élevée.

Conventionnellement, ce type de laine minérale est fibré par des procédés de centrifugation dits « externes », par exemple du type de ceux  
20        utilisant une cascade de roues de centrifugation alimentées en matière fondue par un dispositif de distribution statique, comme décrit notamment dans les brevets EP-O 465 310 ou EP-O 439 385.

Le procédé de fibrage par centrifugation dit « interne », c'est-à-dire ayant recours à des centrifugeurs tournant à grande vitesse et percés  
25        d'orifices, est par contre conventionnellement réservé au fibrage de laine minérale de type laine de verre, schématiquement de composition relativement riche en oxydes alcalins et à faible taux d'alumine, de température de liquidus moins élevée et dont la viscosité à la température de liquidus est plus grande que celle de la laine de roche ou  
30        de basalte. Ce procédé est notamment décrit dans les brevets EP-O 189 354 ou EP-O 519 797.

Des solutions techniques permettant d'adapter le procédé de centrifugation interne au fibrage de la laine de roche sont connues notamment de WO- 93/02977, par la modification de la composition du matériau constitutif des centrifugeurs et de leurs paramètres de fonctionnement. Cette adaptation permet dès lors de combiner des propriétés qui n'étaient jusque-là inhérentes qu'à l'un ou l'autre des deux types de laine, roche ou verre. Ainsi, la laine de roche obtenue par centrifugation interne est d'une qualité comparable à de la laine de verre, avec un taux d'infibrés moindre que de la laine de roche obtenue conventionnellement. Elle conserve cependant les deux atouts liés à sa nature chimique, à savoir un faible coût de matières chimiques et une tenue en température élevée.

Aux critères de qualité et de faisabilité industrielle et économique, s'étant ajouté depuis quelques années celui d'un caractère biodégradable de la laine minérale, à savoir la capacité de celle-ci à se dissoudre rapidement en milieu physiologique, en vue de prévenir tout risque pathogène potentiel lié à l'accumulation éventuelle des fibres les plus fines dans l'organisme par inhalation, une composition de laine minérale de type roche adaptée en conséquence a été proposée dans WO OO/17117. Cette composition, détaillée ci-dessous, se caractérise par l'association d'un taux d'alumine élevé avec une quantité d'alcalins ( $R_2O$  : soude et potasse) élevée :

$SiO_2$	39-55%, de préférence 40-52%
$Al_2O_3$	16-27%, de préférence 16-25%
$CaO$	3-35%, de préférence 10-25%
$MgO$	0-15%, de préférence 0-10%
$Na_2O$	0-15%, de préférence 6-12%
$K_2O$	0-15%, de préférence 3-12%
$R_2O$ ( $Na_2O + K_2O$ )	10-17%, de préférence 12-17%
$P_2O_5$	0-3%, notamment 0-2%
$Fe_2O_3$ (fer total)	0-15%

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-8%, de préférence 0-4%
TiO <sub>2</sub>	0-4%

où MgO est compris entre 0 et 5 % lorsque R<sub>2</sub>O ≤ 13,0%.

Ce choix de composition qui privilégie la capacité de dissolution en milieu physiologique, se traduit en fait par un affaiblissement du caractère réfractaire de la laine de roche, qui est susceptible de limiter ses propriétés à très haute température.

Dans un mode de réalisation, les compositions possèdent des taux d'oxyde de fer compris entre 5 et 12 %, notamment entre 5 et 8%, ce qui peut permettre d'obtenir une tenue au feu des matelas de laine minérale, propriété typique de la laine de roche traditionnelle.

Toutefois, cette propriété n'est pas illustrée : seules figurent des informations sur la température d'annealing, qui est indicative du domaine de température de service du matériau, mais pas du comportement au feu à très haute température (de l'ordre de 1000 °C).

La présente invention a pour but de procurer un domaine de compositions de laines minérales du type roche, dans lequel les propriétés à haute température, plus particulièrement la résistance au feu, sont maximisées, tout en conservant un caractère biodégradable et une capacité à être fibrée par centrifugation interne.

L'invention a pour objet une laine minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, qui comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants :

SiO <sub>2</sub>	39-55%, de préférence 40-52%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16-27%, de préférence 16-26%
CaO	6-20%, de préférence 8-18%
MgO	1-5%, de préférence 1-4,9%
Na <sub>2</sub> O	0-15%, de préférence 2-12%
K <sub>2</sub> O	0-15%, de préférence 2-12%
R <sub>2</sub> O-(Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)	10-14,7%, de préférence 10-13,5%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-3%, notamment 0-2%

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (fer total)	1,5-15%, notamment 3,2-8%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-2%, de préférence 0-1%
TiO <sub>2</sub>	0-2%, de préférence 0,4-1%

(Dans toute la suite du texte, tout pourcentage d'un constituant de la composition doit se comprendre comme un pourcentage pondéral).

La composition selon l'invention repose sur l'association d'un taux  
 5 d'alumine élevé, compris entre 16 et 27 %, de préférence supérieur à  
 17 % et/ou de préférence inférieur à 25 %, pour une somme d'éléments  
 formateurs, silice et alumine, comprise entre 57 et 75 %, de préférence  
 supérieur à 60 % et/ou de préférence inférieur à 72 %, avec une  
 quantité d'alcalins (R<sub>2</sub>O : soude et potasse) relativement élevée mais  
 10 limitée entre 10 et 13,5 %, avec de la magnésie en quantité au moins  
 égale à 1%.

Bien que ces compositions puissent sembler proches de  
 compositions connues de WO- 00/17117, elles présentent un  
 comportement à très haute température remarquablement amélioré.

15 Sans vouloir être lié par une quelconque théorie scientifique, il  
 semblerait que ce domaine de composition permette de faire nucléer de  
 germes de cristallisation à basses température, qui provoqueront  
 l'apparition / la croissance de cristaux à une température suffisamment  
 basse où le ramollissement ou le frittage du matériau n'a pas encore pu  
 20 être effectif. On peut penser que, en faisant cristalliser des composants  
 plus fusibles que la composition vitreuse globale, la viscosité du verre  
 résiduel augmente et les forces de surface à l'œuvre pour le frittage ne  
 sont plus assez importantes pour l'emporter sur les forces de cohésion  
 visqueuse.

25

De préférence, l'alumine est présente à raison de 17 à 25,5%,  
 notamment 20 à 25%, en particulier de 21 à 24,5 % en poids,  
 notamment de l'ordre de 22 à 23 ou 24% %.

Avantageusement, une bonne réfractarité peut être obtenue en ajustant la teneur en magnésie, notamment à au moins 1,5%, en particulier 2%, notamment supérieure ou égale à 2,5% ou 3 %. Une teneur élevée en magnésie est favorable à un effet cristallisant à basse température qui s'oppose à la baisse de viscosité généralement observée à température élevée, et empêche donc le frittage du matériau.

Une sélection de composition avantageuse consiste à prévoir une quantité minimale requise de magnésie d'autant plus grande que la quantité d'alumine est faible.

10 Ainsi, lorsque l'alumine est présente à raison d'au moins 22 % en poids, la quantité de magnésie est de préférence d'au moins 1%, avantageusement de l'ordre de 1 à 4 %, de préférence de 1 à 2%, en particulier de 1,2 à 1,6 %. La teneur en alumine est de préférence limitée à 25% pour conserver une température de liquidus suffisamment basse.

15 Lorsque l'alumine est présente en plus faible quantité, par exemple de l'ordre de 17 à 22 %, la quantité de magnésie est de préférence d'au moins 2 %, notamment de l'ordre de 2 à 5%.

La chaux est avantageusement présente à des teneurs comprises entre 9,5 et 20%, de préférence entre 10 et 18%, et de manière encore plus préférée de 11 à 16 %.

La quantité totale de chaux et de magnésie peut être avantageusement de l'ordre de 14 à 20 %, notamment de 15 à 19%.

La quantité totale d'oxydes alcalino-terreux (chaux, magnésie, oxydes de baryum et de strontium) est de préférence comprise entre 10 et 25 20%, notamment de 12 à 18%.

La quantité de silice est avantageusement de l'ordre de 35 à 50% en poids, notamment 37 à 48%, plus particulièrement de 39 à 44%.

Selon des modes de réalisation de l'invention, le taux d'alcalin est de préférence inférieur ou égal à 13,2 % , voire à 13,0%, notamment de 30 l'ordre de 10 à 12,5 %, en particulier 10,2 à 12% ou moins. La soude,

comme la potasse, peuvent être chacune présente à raison de 3 à 9 % en poids.

Dans cette plage de teneurs en alcalins, il se révèle avantageux de choisir un rapport de proportions entre les alcalins et l'alumine, tel que  
5 le rapport molaire  $R_2O / Al_2O_3$  est inférieur à 1, en particulier à 0,9, notamment d'au plus 0,8, en particulier d'au plus 0,75.

Lorsque le rapport molaire est supérieur à 0,9, il est préférable que la teneur en magnésie soit suffisamment élevée pour produire un effet cristallisant à basse température, par exemple d'au moins 2%, ou  
10 d'au moins 2,5%, faute de quoi on obtiendrait des températures de transition vitreuse trop faibles, avec un effet néfaste sur le comportement à très haute température.

Un rapport molaire  $R_2O / Al_2O_3$  inférieur à 0,9 produit un effet favorable sur la réfractarité, en particulier à basse température, donc  
15 sur le point de ramollissement et la température de frittage.

Dans ce domaine de compositions, on conserve néanmoins un écart suffisamment important entre la température correspondant à la viscosité du fibrage et la température de liquidus de la phase qui cristallise et ainsi de bonnes conditions de fibrage.

20 L'oxyde de fer présent dans la composition a un impact positif sur la nucléation ou la croissance de germes à basse température tout en limitant le liquidus. Cependant, sa quantité est de préférence limitée pour ne pas pénaliser la biosolubilité en milieu acide. Selon un mode de réalisation préférée de l'invention, les compositions possèdent des taux  
25 d'oxyde de fer compris entre 2 et 6 %, de préférence de l'ordre de 3 à 6%.

L'oxyde de titane procure un effet très sensible sur la nucléation à haute et à basse température de spinelles dans la matrice vitreuse. Une teneur de l'ordre de 1 % ou moins peut se révéler avantageuse.

$P_2O_5$  peut être utilisé, à des teneurs comprises entre 0 et 3 %,  
30 notamment entre 0,1 et 1,2 % pour augmenter la biosolubilité à pH neutre.

D'autres oxydes tels que BaO, SrO, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, peuvent être présents dans la composition, chacun jusqu'à des teneurs de 2% environ.

La différence entre la température correspondant à une viscosité de 10<sup>2,5</sup> poises (decipascal.seconde), notée T<sub>log 2,5</sub> et le liquidus de la phase qui cristallise, notée T<sub>Liq</sub> est de préférence d'au moins 10°C. Cette différence, T<sub>log 2,5</sub> - T<sub>Liq</sub> définit le " palier de travail " des compositions de l'invention, c'est-à-dire, la gamme de températures dans laquelle on peut fibrer, par centrifugation interne tout particulièrement. Cette différence s'établit de préférence à au moins 10, 20 ou 30°C, de préférence 40°C et même à plus de 50°C, notamment plus de 100°C.

Les compositions sont bien adaptées au procédé de fibrage par centrifugation interne, avec une viscosité à la température de 1400°C de plus de 70 poises, notamment de l'ordre de 75 à 250 poises.

Les compositions suivant l'invention ont des températures de transition vitreuse élevées, notamment supérieures à 600°C, en particulier supérieures ou égales à 650°C. Leur température d'anéaling (notée T<sub>Annealing</sub>, connue également sous le nom de "température de recuisson") est largement supérieure à 600°C, notamment de l'ordre de 670°C ou plus, souvent de 700°C ou plus.

La résistance au feu de produits peut être qualifiée par une mesure de retrait et/ou de déformation par fluage du produit à une température au dessus de 700°C jusqu'à 1000°C.

Elle est assez bien corrélée à la mesure du retrait par frittage à haute température sur poudre fine compactée. Les compositions selon l'invention se caractérisent par un retrait à 700°C de moins de 40% , notamment de l'ordre de 20 à 40%, ou mieux de moins de 20%, et par un retrait à 800°C de moins de 90% , notamment de l'ordre de 75 à 90%, ou mieux de moins de 75% .

Les laines minérales, comme mentionnées plus haut, présentent un niveau de biosolubilité satisfaisant notamment à pH acide. Elles

présentent ainsi généralement une vitesse de dissolution, notamment mesurée sur la silice, d'au moins 30, de préférence d'au moins 40 ou 50 ng/cm<sup>2</sup> par heure mesurée à pH 4,5 selon une méthode similaire à celle décrite dans la norme NF T 03-410.

5 Ce type de composition, à taux d'alumine et à taux d'alcalins élevés peut être avantageusement fondue dans des fours verriers à flamme ou à énergie électrique.

L'invention concerne également l'utilisation de la laine minérale décrite ci-dessus dans des systèmes constructifs résistants au feu.

10 On appelle « systèmes constructifs résistants au feu » des systèmes, comprenant généralement des assemblages de matériaux, notamment à base de laine minérale et de plaques métalliques, susceptibles de retarder de manière efficace la propagation de la chaleur ainsi que d'assurer une protection aux flammes et gaz chauds et de  
15 conserver une résistance mécanique lors d'un incendie.

Des tests normalisés définissent le degré de résistance au feu, exprimé notamment comme le temps nécessaire pour qu'une température donnée soit atteinte du côté opposé du système constructif soumis à un flux de chaleur, dégagé par exemple par la flamme d'un  
20 brûleur ou un four électrique.

On considère qu'un système constructif présente une capacité à résister au feu satisfaisante, notamment s'il est susceptible de répondre aux exigences d'un des essais suivants :

- test pour porte coupe-feu : essais sur plaques de fibres  
25 minérales tel que défini dans la norme allemande DIN 18 089 – Teil 1 (ou équivalent).
- Comportement au feu de matériau et d'éléments pour la construction tel que défini dans la norme allemande DIN 4102 (ou équivalent). On considère notamment la norme DIN 4102 –  
30 Teil 5 pour les tests en grandeur nature afin de déterminer la

classe de résistance au feu, et/ou la norme DIN 4102 – Teil 8 pour les tests sur échantillons avec un petit banc d'essai.

- Test selon l'essai normalisé OMI A 754 (18) (ou équivalent) qui décrit les exigences générales de essais de résistance au feu pour les applications de type « marine », notamment les cloisonnements de bateaux. Ces essais sont pratiqués sur de échantillons de grande taille, avec de fours de 3 m par 3 m. On peut citer, par exemple, le cas d'un pont en acier où la performance requise dans le cas d'un feu côté isolant est de satisfaire le critère d'isolation thermique pendant au moins 60 minutes.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses ressortent de la description ci-après de modes de réalisation préférés non limitatifs.

Le tableau 1 ci-après regroupe les compositions chimiques d'exemples selon l'invention, où figurent également les grandeurs caractéristiques suivantes :

- la température de liquidus ( $T_{liq}$ ) et les températures à laquelle la viscosité est respectivement égale à  $10^3$  poises ( $T_{log3}$ ) et  $10^{2,5}$  poises ( $T_{log2,5}$ ), trois températures exprimées en °C
- la viscosité à 1400°C
- le retrait sur poudre à 700°C et à 800°C
- la température d'affaissement (« annealing ») et la température de transition vitreuse ( $T_g$ ).

Quand la somme de toutes les teneurs de tous les composés est légèrement inférieure ou supérieure à 100%, il est à comprendre que la différence d'avec 100% correspond aux impuretés/composants minoritaires qui ne sont pas toujours analysés ou pas analysables à l'état de traces et/ou n'est due qu'à l'approximation acceptée dans ce domaine dans les méthodes d'analyse utilisées.

Le test de retrait sur poudre vise à quantifier la résistance à la température d'une composition par mesure de la densification de cette matière prise à l'état de poudre. Le protocole en est le suivant :

On broie 160 g de composition dans un broyeur à anneaux  
5 pendant 8 minutes, puis on tamise la poudre sur un tamis de 80  $\mu\text{m}$   
d'ouverture puis sur un tamis de 40  $\mu\text{m}$  d'ouverture pendant 12 minutes.  
On mélange la partie de poudre de granulométrie inférieure à 40  $\mu\text{m}$  à  
8% en poids d'eau, et on fabrique une pastille à partir de ce mélange. On  
place sur un support de pressage un corps de pastilleur de diamètre 10  
10 mm chemisé carbure de tungstène et on introduit le contre piston. On  
pèse et introduit 3,110g du mélange poudre / eau dans le pastilleur,  
puis on met le piston et on positionner des entretoises de calage de  
hauteur 37mm entre le corps du pastilleur et la partie supérieure du  
piston. On presse la poudre en veillant à ce que la partie supérieure du  
15 piston soit en appui sur les entretoises. On extrait un échantillon de  
28mm de haut et 10 mm de diamètre. On place l'échantillon dans un  
four sur un support plan, et on porte le four à la température de test  
dans une plage de fonctionnement 700-1150°C avec une rampe de 360  
°C/h. On garde le four à température d'essai pendant 16 h et on laisse  
20 refroidir. Sur l'échantillon refroidi, on mesure les diamètres supérieur et  
inférieur, la hauteur moyenne, et on en déduit un retrait volumique  
exprimé en %. On note aussi l'aspect général de l'échantillon.

Les compositions selon ces exemples peuvent être fibrées par  
centrifugation interne, notamment selon l'enseignement du brevet WO  
25 93/02977 précité.

Leurs paliers de travail, définis par la différence  $T_{\text{Log } 2,5} - T_{\text{Liq}}$  sont  
largement positifs, notamment supérieurs à 50°C, voire même 100°C, et  
même supérieurs à 150°C.

Les températures de liquidus sont peu élevées, notamment  
30 inférieures ou égales à 1200°C et même 1150°C.

Les températures correspondant à des viscosités de  $10^{2,5}$  poises ( $T_{\text{Log } 2,5}$ ) sont compatibles avec l'utilisation d'assiettes de fibrage haute température notamment dans les conditions d'usage décrites dans la demande WO 93/02977.

- 5 Les compositions préférées sont notamment celles où  $T_{\text{Log } 2,5}$  est inférieur à  $1350^{\circ}\text{C}$ , de préférence inférieur à  $1300^{\circ}\text{C}$ .

	EX 1	COMP 1	COMP 2	EX 2	EX 3	EX 4	EX 5	EX 6	EX 7	EX 8
SiO <sub>2</sub>	47	45,7	42,4	42	41,9	43,3	42,4	42	43	43,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,9	7,4	4,8	5,4	5	5	5,1	4,73	5	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,4	18,75	23,3	23,2	23,4	22,85	22,8	23,2	23	22,8
CaO	8,8	12	14,5	14,8	13,2	13,6	12,6	12,3	12,6	11,8
MgO	3,45	0,69	0,6	1,18	2,15	2,2	3,07	3,1	3,15	4
Na <sub>2</sub> O	7,6	7,8	7,23	6,32	6,18	6,7	5,96	7,04	6,85	6,18
K <sub>2</sub> O	5,2	5,1	4,84	4,51	5,25	4	5,08	5,3	4	5,54
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0				0			0	0
BaO	0,36	0,4	0,35	0,28	0,32	0,33	0,3	0,33	0,34	0,33
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,27	0,13	0,14	0,48	0,75	0,13	0,76	0,14	0,13	0,14
TiO <sub>2</sub>	0,87	0,46	0,77	0,74	0,88	0,75	0,83	0,86	0,76	0,75
R <sub>2</sub> O = Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	12,8	12,9	12,07	10,83	11,43	10,49	11,04	12,34	10,85	11,72
R <sub>2</sub> O / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol)	0,986	0,979	0,735	0,659	0,677	0,661	0,671	0,747	0,678	0,709
T Liquidus	1190	1147	1167	1140	1167	1170	1154	1204	1134	1174
T log 3		1209		1178	1204	1196	1197	1189	1195	1197
T log 2,5		1294		1274	1284	1279	1277	1279	1279	1281
T log 2,5 -- T liq		147		134	117	109	123	75	145	107
Viscosité 1400 °C				82,790	85,038		77,938	82,936	81,283	83,980
Frittage % à 700 °C	24	52	25	16	18	20	19	18	29	20
Frittage % à 800 °C	47	81	91	75	52	65	53	54		
T annealing	677	675	692	709	707	697	707	696		
T <sub>g</sub>	639	635	655	669	659	656	656	653		

**TABLEAU 1**

	EX 9	EX 10	EX 11	EX 12	EX 13	EX 14	EX 15	EX 16	EX 17	EX 18
SiO <sub>2</sub>	43,1	43	41,7	41,5	40,5	41,9	41,5	40,9	41,5	42,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5	4,87	5,18	4,6	4,5	5	4,43	5,3	4,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,9	23,35	24,5	24,5	24,9	23,9	25,8	24,7	25,25	23,5
CaO	11,75	10	14,3	14,17	13,7	13,25	12,4	12,5	10,17	13,22
MgO	4,2	4,2	1,1	1,65	2,02	2,075	3	3,06	5,15	2,05
Na <sub>2</sub> O	6,8	6,6	5,15	5,15	5,27	5	6,3	4,43	6,35	6,88
K <sub>2</sub> O	4	3,9	5,9	5,16	6	6,35	4	6,84	4,5	5,23
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	1,5					0		0	
BaO	0,3	0,35	0,34	0,4	0,34	0,32	0,4	0,29	0,35	0,31
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13	0,13	0,16	0,63	0,76	0,75	0,1	0,75	0,11	0,14
TiO <sub>2</sub>	0,76	0,84	0,93	0,33	0,98	0,73	0,27	0,99	0,27	0,84
R <sub>2</sub> O = Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	10,8	10,5	11,05	10,31	11,27	11,35	10,3	11,27		12,11
R <sub>2</sub> O / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol)	0,678	0,646	0,607	0,574	0,609	0,632	0,570	0,595		0,723
T Liquidus	1156	1175	1167	1194	1182		1154	1220		1164
T log 3	1190	1194	1217	1211	1199		1214			1194
T log 2,5	1273	1279	1298	1293	1285		1297			1284
T log 2,5 – T liq	117	104	131	99	103		143			120
Viscosité 1400 °C	77,485	83,590	97,884	91,400	86,480		97,263	89,6		87,190
Frittage % à 700 °C	23	21	10	10	14	15	16	11	14	21
Frittage % à 800 °C			75	41	39	63		38		56
T annealing			722	712	710	713		714		698
T <sub>G</sub>			677	675	669	667		671		659

TABLEAU 1 suite

Les compositions des exemples 3, 11, 12 , ainsi que de l'exemple comparatif 2 sont utilisées pour fabriquer un matelas de laine minérale par la technique de centrifugation interne. Les caractéristiques des fibres et de matelas obtenus sont reportés dans le tableau 2 ci-après.

La finesse des fibres est exprimée de différentes manières dans ce tableau. Lorsque cette grandeur est exprimée en 1/min, il s'agit d'une mesure effectuée selon le procédé de mesure de la finesse de fibres minérales décrit dans la demande WO 03/098209. Les autres finesesses sont des valeurs de « micronaire » mesurées sur 5g de fibres selon un protocole décrit dans la norme DIN 53941 ou ASTM D 1448.

Des échantillons de ces matelas sont prélevés et soumis à un test de stabilité thermique à très haute température dans lequel on mesure l'affaissement des échantillons conformément à la procédure définie sous le projet de norme « Matériaux isolants : stabilité thermique » (Insulating materials : Thermal stability) tel qu'il est proposé par NORDTEST (NT FIRE XX- NORDTEST REMISS N°1114-93). Un échantillon de matériau isolant (notamment de 25 mm de hauteur et de 25 mm de diamètre) est introduit dans un four qui permet l'observation de l'affaissement de l'échantillon en fonction de la température au contact de l'échantillon. La température du four croît de 5°C par minute, à partir de la température ambiante, jusqu'à environ 1000°C ou plus.

On nomme « épaisseur relative » l'épaisseur résiduelle de l'échantillon mesurée à une température donnée, rapportée à l'épaisseur initiale de l'échantillon (à température ambiante). On nomme « taux d'affaissement » la valeur :  $1 - \text{« épaisseur relative »}$ , à la température donnée.

On représente en **figure 1** l'évolution de l'épaisseur relative de 4 échantillons de laine minérale en fonction de la température. On constate que l'échantillon de l'exemple comparatif 2 s'affaisse rapidement à partir de 720 °C à 800°C, et que l'épaisseur relative est inférieure à 25 % après 850°C.

En outre, une observation visuelle de l'échantillon après test montre une déformation prononcée, de forme tronconique, avec un diamètre en partie haute de 6 mm et en partie basse de 14 mm.

Les échantillons de laine minérale selon l'invention présentent un affaissement nettement réduit, en conservant mieux leur forme avec moins de perte dimensionnelle radiale par rapport au début du test.

	EX 3	EX 11	COMP 2bis	EX 12	COMP 2
Finesse des fibres	12,9 1/min	12,5 1/min	13,1 1/min	3,3/5g	3,1 /5g
Densité (kg/m <sup>3</sup> )	43,3	56,4	52,0	52,2	34,3
T° (°C)	960	980	930	930	920
% affaissement	63	60	78	59	75
Diam haut (mm)	15	11	6	16	9
Diam bas (mm)	21	20	14	22	19

**TABLEAU 2**

Il convient de noter que les laines minérales selon l'invention s'appliquent en particulier à des systèmes constructifs tels que décrits ci-dessus, mais trouvent aussi des applications sous toutes les formes connues de matériau isolant destiné à équiper des organes en condition extrême, comme notamment des conduites industrielles surchauffées.

Ainsi, l'invention concerne également des produits isolants sous forme notamment de matelas, rouleaux, panneaux, coquilles. En particulier, l'invention a pour objet un produit en forme de coquille pour l'isolation de conduites, notamment industrielles, comprenant de la laine minérale telle que définie dans la présente demande, dont les fibres présentent un diamètre moyen inférieur ou égal à 4  $\mu$ m, qui a une densité de 40 à 100 kg/m<sup>3</sup>, et un taux de liant de l'ordre de 4 à 7 % en poids.

**REVENDECATIONS**

1. Laine minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-  
5 après selon les pourcentages pondéraux suivants :

SiO <sub>2</sub>	39-55%, de préférence 40-52%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16-27%, de préférence 16-26%
CaO	6 -20%, de préférence 8-18%
MgO	1-5%, de préférence 1-4,9%
Na <sub>2</sub> O	0-15%, de préférence 2-12%
K <sub>2</sub> O	0-15%, de préférence 2-12%
R <sub>2</sub> O (Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)	10-14,7%, de préférence 10-13,5%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-3%, notamment 0-2%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (fer total)	1,5-15%, notamment 3,2-8%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-2%, de préférence 0-1%
TiO <sub>2</sub>	0-2%, de préférence 0,4-1%

2. Laine minérale selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la teneur en CaO est comprise entre 9,5 et 20%, de préférence entre 10 et 18%.

3. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes,  
10 **caractérisée en ce qu'elle** contient de 20 à 25% d'alumine.

4. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient au moins 2% , notamment de l'ordre de 2 à 5%, de MgO, quand l'alumine est présente à raison de moins de 22%, notamment de 17 à 22%, **et en ce qu'elle** contient de 1 à 4%, de  
15 préférence de 1 à 2%, de MgO quand l'alumine est présente à raison d'au moins 22 % en poids.

5. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le taux d'alcalin est de préférence inférieur ou égal à 13,0 % , notamment de l'ordre de 10 à 12,5 %, en particulier 12%  
20 ou moins.

6. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le rapport molaire  $R_2O / Al_2O_3$  est inférieur à 0,9, notamment d'au plus 0,8, en particulier d'au plus 0,75.

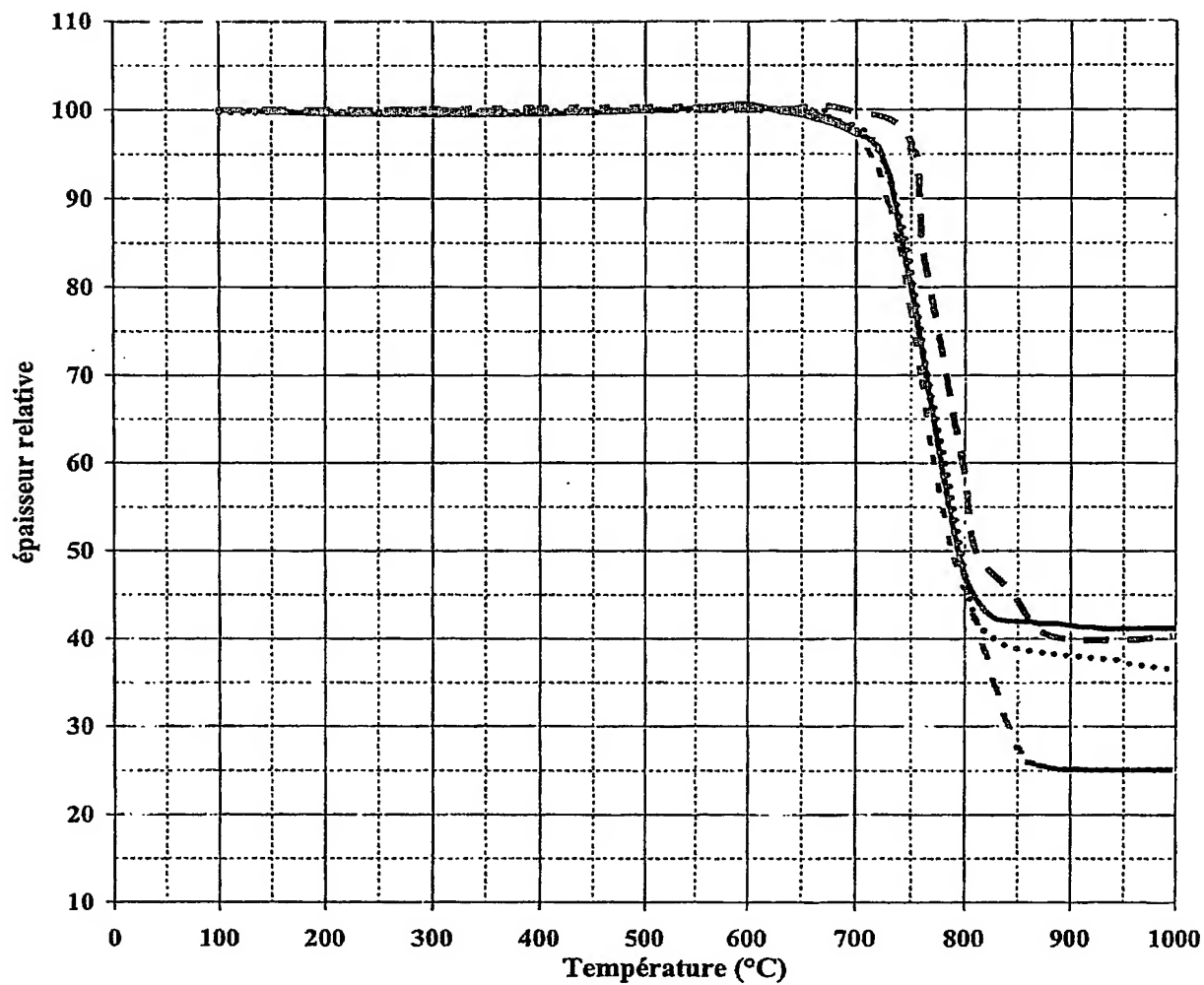
5 7. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient de 2 à 6% d'oxyde de fer.

8. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient 1% ou moins d'oxyde de titane.

10 9. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** a une viscosité à la température de 1400°C de plus de 70 poises, notamment de l'ordre de 75 à 250 poises .

10. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** sa composition présente un retrait à 700°C de moins de 40% et un retrait à 800°C de moins de 90%.

15 11. Utilisation d'une laine minérale selon l'une des revendications précédentes, dans des systèmes constructifs résistant au feu ou des isolants employés à haute température.



**Fig. 1**

— Ex 12      ..... Ex 3  
 - - - Ex Comp 2      - - - Ex 11



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10

PCT/EP2004/011062

